[illegible]

[illegible]

2

CONCOURS

2.

POUR LA PLACE DE PRÉPARATEUR EN CHEF DE CHIMIE, PHARMACIE ET PHYSIQUE,

OUVERT A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE STRASBOURG,

PAR ARRÊTÉ DU 2 NOVEMBRE 1838.

HISTOIRE CHIMIQUE
DE LA BILE
A L'ÉTAT SAIN ET A L'ÉTAT PATHOLOGIQUE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE DEVANT LE JURY DU CONCOURS

le mardi 19 février 1839, à midi,

PAR

CHARLES-ADOLPHE WURTZ,

CANDIDAT EN MÉDECINE, AIDE-PRÉPARATEUR DE CHIMIE, PHARMACIE ET PHYSIQUE.

STRASBOURG,

IMPRIMERIE DE G. SILBERMANN, PLACE SAINT-THOMAS, 3.

1839.

A MON PÈRE.

FACULTE DE MÉDECINE DE STRASBOURG.

JUGES DU CONCOURS.

MM. FÉE, PRÉSIDENT.

COZE,
BOYER,
BOUISSON,
CAILLIOT,
} JUGES.

HISTOIRE CHIMIQUE

DE LA BILE

A L'ÉTAT SAIN ET A L'ÉTAT PATHOLOGIQUE.

INTRODUCTION.

DE LA SÉCRÉTION DE LA BILE ET DE SES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

La bile est le liquide sécrété par le foie. Le foie est le plus volumineux des viscères de l'abdomen. Tous les animaux des classes supérieures en sont pourvus. Dans l'embryon humain on le voit se former dès la troisième semaine et prendre un développement plus rapide que la plupart des autres organes.

Deux vaisseaux, l'artère hépatique et la veine porte, apportent au foie le sang qui le parcourt. Les physiologistes ont été conduits à admettre que c'est surtout la dernière qui fournit au foie les matériaux nécessaires à la sécrétion de la bile. Formée par la réunion de toutes les veines qui rapportent le sang de l'appareil abdominal de la digestion, la veine porte charrie ce sang dans les ramifications

nombreuses qu'elle envoie dans l'épaisseur du foie, et qui aboutissent en partie aux corpuscules granuleux, dont se compose la substance du viscère. C'est dans ces grains glanduleux que le sang, élaboré par l'influence mystérieuse de la force vitale, est transformé en bile. A mesure qu'elle se forme, elle est absorbée par de petits conduits excréteurs, qui terminent les pores biliaires et forment le canal hépatique par leur réunion successive. Ce conduit, après s'être divisé lui-même en canal cholédoque et en canal cystique, charrie l'humeur qu'il renferme, soit directement dans le duodénum à l'état de bile hépatique, soit dans la vésicule du fiel, où, en devenant plus épaisse, plus amère et plus colorée, elle passe à l'état de bile cystique.

En raison de la difficulté de recueillir la bile hépatique[1], l'attention des chimistes s'est dirigée surtout sur la bile cystique. Elle

[1] Dans son analyse du foie, BRACONNOT a recherché inutilement la bile hépatique dans le parenchyme de cet organe. Puisqu'elle échappe ainsi à l'action des réactifs employés, elle paraît, contrairement à l'opinion reçue, jouir de propriétés diamétralement opposées à celles de la bile cystique.

Voici du reste les résultats de l'analyse de BRACONNOT :

100 parties de foie sont formées de

Tissu vasculaire	18,94
Parenchyme	81,06
Total	100,00

100 parties de parenchyme contiennent :

Eau	68,64
Albumine desséchée	20,19
Matière peu azotée, soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool	6,07
Huile phosphorée, soluble dans l'alcool et analogue à celle du cerveau	3,89
Chlorure de potassium	0,64
Phosphate de chaux ferrugineux	0,47
Sel de potasse à acide inconnu	0,10
Traces de sang.	
Total	100,00

se présente en général sous la forme d'un liquide visqueux plus ou moins coloré en vert, et dont la transparence est souvent troublée par une matière jaune, qui s'y trouve en suspension. Sa saveur est ordinairement d'une amertume insupportable, et l'odeur qu'elle répand, difficile d'ailleurs à caractériser, a été comparée par Thénard à l'odeur nauséabonde qu'offrent certaines matières grasses lorsqu'on les chauffe.

Cependant ces propriétés physiques de la bile sont sujettes à changer suivant l'âge, l'état de santé et l'espèce de l'animal dont on la tire. Sa viscosité, en général elle paraît augmenter avec l'âge, peut varier depuis la consistance d'une huile jusqu'à celle d'un mucilage épais. Quelquefois même par l'effet d'une altération morbide, il s'y forme des calculs ou dépôts de matière concrète, tantôt cristalline, tantôt disposée par couches amorphes autour d'un noyau central.

La couleur de la bile, jaune verdâtre dans l'homme et la plupart des mammifères, est d'autant plus foncée, qu'elle a séjourné plus longtemps dans la vésicule. Elle est d'un vert plus franc chez les reptiles et chez quelques poissons, comme la carpe et l'anguille, tandis qu'elle est d'un blanc jaunâtre chez la raie et chez le saumon.

Telles sont, en résumé, les principales propriétés physiques de la bile; j'arrive à son histoire chimique.

Les propriétés chimiques d'un liquide complexe, comme la bile, dépendent du nombre et de la nature de ses matériaux. Ceux-ci une fois définis et connus dans leur état de pureté, on se rend compte facilement des propriétés du mélange.

Mais avant de les étudier il faut apprendre à les isoler. Il semble donc que notre travail se divise naturellement en deux parties. Après avoir retracé dans la première les travaux qu'ont entrepris les chimistes pour déterminer la composition de la bile, soit saine, soit altérée par la maladie, nous consacrerons la seconde à l'étude spéciale des principes immédiats qui lui sont particuliers.

PREMIÈRE PARTIE.

HISTOIRE DES TRAVAUX ANALYTIQUES ENTREPRIS SUR LA BILE.

Quand on examine les opinions que les chimistes se sont formées successivement sur la composition de la bile, on est conduit à partager en trois périodes l'exposé historique des recherches qu'ils ont faites sur ce sujet.

La première période comprend les travaux des anciens chimistes et ceux des premiers partisans de la doctrine de LAVOISIER. Ces auteurs s'accordaient à regarder la bile comme un savon.

La seconde période nous offre les travaux de THÉNARD, de BERZÉLIUS, de GMÉLIN et autres, qui rejettent l'opinion de leurs prédécesseurs pour assigner à la bile une composition de plus en plus compliquée.

Dans la troisième période, deux chimistes, BRACONNOT et DEMARÇAY, se sont occupés de recherches analytiques sur la bile. Quoique leurs travaux diffèrent, et par la méthode, et par les résultats, il nous a paru impossible de les séparer, parce qu'ils s'accordent dans ce qu'on y rencontre de plus saillant, la reproduction de la manière de voir des anciens chimistes.

PREMIÈRE PÉRIODE.

I. BILE A L'ÉTAT SAIN.

Les premières expériences sur la composition de la bile paraissent avoir été faites, en 1731, par un anatomiste nommé VERRHEYEN. Ayant desséché et calciné de la bile, il obtint une cendre, d'où il re-

tira ce qu'il appelait un *sel alcali.* Il regardait ce sel comme la base de la bile, sans en connaître la véritable nature. C'était du carbonate de soude comme Du Hamel le démontra beaucoup plus tard.

Se fondant sur la propriété qu'a la bile de ne pas faire effervescence avec les acides, Boerhaave, Haller, Marherr nièrent sa nature alcaline, que l'expérience de Verrheyen semblait avoir démontrée.

En 1767, Cadet publia dans les mémoires de l'Académie des sciences de nouvelles expériences sur la composition de la bile. Il la regardait comme un véritable savon, formé d'une graisse animale et de la base alcaline du sel marin. En traitant six livres de cette humeur par l'acide sulfurique, il obtint un coagulum vert de graisse, dont il s'expliquait très-bien la formation, en admettant que l'acide sulfurique avait plus d'affinité qu'elle pour la base alcaline de la b e. Par l'évaporation du *sérum*, Cadet recueillit trois substances cristallines. 1° Un sel en aiguilles, peu soluble dans l'eau bouillante, de nature séléniteuse ou calcaire; 2° des cristaux trapézoïdes, qu'il compara au sucre de lait; 3° du sel marin. De ces expériences il conclut que la bile est un savon qui doit sa couleur et son amertume, tant à la nature particulière de son principe huileux qu'à la présence des substances salines qui l'accompagnent.

Les choses en restèrent là pendant plus de dix ans, lorsqu'en 1778 un médecin hollandais, Van Bocchante[1], publia sur la nature de la bile une dissertation latine, dans laquelle il en donna une analyse extrêmement remarquable pour cette époque. En traitant l'extrait de bile par l'alcool chaud, il obtint un résidu insoluble d'une matière animale, qu'il nomma glutineuse, et une liqueur brune, qu'il soumit à l'évaporation. L'extrait alcoolique contenant le savon biliaire et les autres principes inconnus fut soumis à plusieurs épreuves. 1° Analysé par la cornue, il fournit un charbon imprégné d'alcali minéral. 2° L'extrait fut dissous dans l'eau. L'addition d'un acide détermina

[1] *De natura bilis*, 1778.

dans la liqueur un abondant précipité, qui fut recueilli et dissous dans l'alcool. La dissolution alcoolique, réduite par l'évaporation au tiers de son volume, laissa déposer, dans l'espace de quelques jours, un corps résineux, en même temps qu'il nageait à sa surface des gouttes huileuses d'une odeur et d'une saveur analogues à celle de la myrrhe.

Dans une autre expérience, l'extrait de bile fut traité par l'éther; la dissolution éthérée, évaporée convenablement, laissa un liquide aqueux d'une saveur légèrement sucrée et qui était surnagé par des gouttelettes huileuses, analogues à celles, dont on vient de parler. Ce traitement par l'éther fut répété plusieurs fois dans l'espoir de décomposer entièrement le savon biliaire et d'isoler le principe sucré par l'évaporation des liqueurs aqueuses réunies. Van Bocchantè n'a pas publié le résultat de cette dernière expérience; la mort l'ayant enlevé à la science peu de temps après, on ignore si son espoir s'est réalisé.

Voici ce qu'il a inféré des essais qu'on vient de rapporter. La bile contient :

1° Beaucoup d'eau.

2° Du mucus albumineux en partie isolé, en partie uni à un principe glutineux (gélatineux).

3° De la résine, } formant le savon par leur combinaison.
4° De la soude, }

5° Un corps muqueux sucré.

6° Un arome ou esprit recteur particulier.

Dans cette énumération des matériaux de la bile, il ne mentionne pas les gouttelettes huileuses à odeur de myrrhe; il les regardait probablement comme un produit de la décomposition de la résine; au contraire il admet la présence du corps sucré, que pourtant il n'a pas isolé.

En 1790, Fourcroy[1], en se livrant à des recherches analytiques sur

[1] *Annales de chimie*, de Crell; 1790.

la bile, fixa particulièrement son attention sur la matière huileuse ou résineuse, que CADET, VAN BOCCHANTE et d'autres chimistes y avaient déjà signalée. En faisant arriver dans ce liquide une quantité médiocre de chlore, il en sépara ce qu'il regardait comme de l'albumine. Un courant de gaz prolongé ou un acide ajouté à la dissolution décolorée en précipita la matière huileuse blanche et sous forme concrète. Cette expérience est peu concluante, car on peut objecter que le chlore avait altéré la matière huileuse, et lui-même ne paraît pas y avoir mis beaucoup de confiance. Cependant, jointe à des considérations sur la formation des calculs biliaires, elle le conduisit à refuser à la matière saponifiante de la bile le caractère huileux ou résineux, que lui avaient assigné ses prédécesseurs. Il en fit une espèce de corps gras d'un genre particulier et la rapprocha de l'adipocire, substance qu'il admettait dans les calculs biliaires.

En discutant avec l'art, qui le caractérise, les résultats des expériences faites avant lui et en les combinant avec ceux, qu'il croyait pouvoir déduire des siennes propres, FOURCROY fut conduit à admettre dans la bile les matériaux suivants :

1° De l'eau, comme son principe le plus abondant.

2° De la soude à l'état savonneux, mais néanmoins en quantité insuffisante pour former un savon parfait par son union après le principe suivant.

3° Une matière huileuse ou plutôt adipocireuse.

4° Une matière colorante unie intimement à la matière grasse, au point qu'il est impossible de l'en séparer. Son existence est d'ailleurs suffisamment prouvée par la propriété qu'a la bile de se décolorer par l'action du chlore.

5° Une substance huileuse, amère et odorante, découverte par VAN BOCCHANTE.

6° Une substance coagulable par la chaleur et par les acides, manifestement de nature albumineuse. La présence d'un principe en

partie gélatineux tel que l'admettait Van Bocchante, bien que possible, ne paraît pas démontrée d'une manière suffisante.

7° Une substance saccharine, entrevue par Van Bocchante. Son existence est au moins problématique dans un liquide huileux, âcre et amer comme la bile.

8° Différents sels. La présence de la soude dans cette humeur était constatée, celle de la chaux entrevue, lorsque Fourcroy y démontra positivement l'existence du phosphate de chaux. Il pensa que la nature savonneuse et albumineuse de la bile favorisait la dissolution du sel calcaire.

9° Des traces d'oxyde de fer, auxquelles il lui parut impossible d'attribuer la coloration de ce liquide.

Quant à la saveur de la bile, Fourcroy ne cite que pour la combattre, une assertion de Welter[1] qui pensait qu'elle pourrait bien provenir de son *principe amer*, dont il soupçonnait l'existence dans cette humeur.

Telle est l'idée qu'on se formait, en 1801, de la nature chimique de la bile.

Pour terminer cet exposé des recherches entreprises pendant la période qui nous occupe sur la bile à l'état sain, il ne me reste qu'à mentionner un travail, remarquable plutôt par le mode d'expérimentation, que par les résultats analytiques, fort incomplets d'ailleurs, auxquels ses auteurs sont parvenus. En faisant passer à travers la bile un courant galvanique, Daubancourt et Zanetti[2] la virent se décomposer. Le précipité vert, qui s'était formé, consistait en un mélange de résine d'albumine et de divers sels, qui furent séparés par les procédés déjà connus.

Jusqu'à présent il n'a été question que de la bile saine en général, sans que nous ayons donné aucune indication relative à l'espèce de l'animal dont elle provenait. C'est que les chimistes de cette époque,

[1] Mémoire présenté en 1798 à la première classe de l'institut national.

[2] *Annales de chimie*, t. XLV.

en raison de la facilité qu'on a de se procurer ce liquide, n'ont expérimenté que sur le fiel de bœuf, et je ne sache pas qu'il ait été fait, durant cette période, une seule analyse de la bile humaine. Dans l'examen qu'il fit du foie de raie, VAUQUELIN trouva qu'il contenait une grande quantité d'huile, et FOURCROY en conclut que cette bile devait participer à la nature graisseuse de son organe sécréteur. Telle est la seule indication que l'on possédât alors sur les variétés de composition de la bile dans les différents animaux. Depuis, les chimistes, tout en faisant du fiel de bœuf, auquel on peut toujours se rapporter comme à une espèce de type, l'objet principal de leurs recherches, n'ont pas négligé de porter une attention, peut-être encore trop peu soigneuse, sur la bile des autres animaux, et notamment sur la bile humaine.

II. BILE A L'ÉTAT PATHOLOGIQUE.

Au contraire, l'attention des médecins, et partant celle des chimistes, a dû se diriger de bonne heure sur la nature des altérations morbides de la bile et principalement sur les calculs biliaires, affection assez commune chez l'homme et chez les animaux. Cependant les anciens auteurs, comme GLISSON, BIANCHI, HOFFMANN, HALLER, WALTER et VICQ-D'AZIR, se bornèrent pour ainsi dire à en décrire les propriétés physiques, et à en donner des classifications plus ou moins fondées. Quoique plusieurs chimistes, tels que HARTMANN, BOERHAAVE, LUDWIG, SPIELMANN, aient observé quelques faits isolés concernant leur nature chimique, celle-ci était à peu près inconnue, lorsqu'une découverte de POULLETIER DE LA SALLE vint jeter une vive lumière sur leur composition.

Ce chimiste traita les calculs biliaires par l'alcool bouillant, et obtint, après la filtration et le refroidissement de la liqueur, une foule de cristaux brillants qu'il compara à l'acide borique et aux fleurs de benjoin.

En 1787, Fourcroy poursuivit et étendit les expériences de Poulletier de la Salle. Ayant trouvé dans un morceau de foie humain, et, quelque temps après, dans les corps des cimetières passés au gras, une matière huileuse concrescible à l'air, analogue au blanc de baleine, il pensa que les paillettes cristallines de Poulletier de la Salle pourraient être d'une nature analogue. Quoique l'examen comparatif de ces substances lui eût fait découvrir des différences notables, relativement à leur point de fusion, cette circonstance ne l'empêcha pas de les confondre sous le nom d'*adipocire*. Poursuivant ses essais, il ne tarda pas à trouver que l'adipocire était la partie constituante principale des calculs de la bile humaine, ce qui lui permettait d'expliquer la formation de ces dépôts, en admettant que la matière huileuse, ou plutôt adipocireuse, se dépose sous forme cristalline lorsqu'elle devient trop abondante dans la bile.

SECONDE PÉRIODE.

I. BILE A L'ÉTAT SAIN.

A. Bile de Bœuf.

Les chimistes admettaient généralement que la bile était un savon, lorsque les expériences de Thénard[1] semblèrent renverser cette opinion. Ce chimiste fonda sa manière de voir sur les expériences suivantes :

1° Ayant évalué par la calcination, la quantité de soude contenue dans la bile, il n'y trouva que $\frac{1}{200}$ ou même $\frac{1}{225}$. Or, cette faible pro-

[1] *Mémoires de la Société d'Arcueil*, t. I.

portion d'alcali lui parut insuffisante pour tenir en dissolution la grande quantité de résine qui devait exister dans cette humeur.

2° La bile n'est pas précipitable par l'acide acétique. Si, après l'avoir précipitée par un acide plus fort, l'acide sulfurique par exemple, on redissout dans la soude la matière jaune et la résine qui s'étaient déposées, on obtient une liqueur précipitable par l'acide acétique. Ce n'est donc pas de la bile, qu'on forme par la dissolution de la résine dans la soude, et par conséquent cette humeur n'est pas une combinaison de ces deux principes, et admet peut-être dans sa composition une nouvelle substance qu'il s'agit d'isoler.

A cet effet, Thénard traita d'abord la bile par une petite quantité d'acide nitrique; il s'en précipita une matière jaune et un peu de résine, substances qui furent séparées par le moyen de l'alcool, dans lequel la première est insoluble. La résine et les autres principes restèrent en dissolution. Pour les isoler, il employa différents réactifs, mais n'y réussit qu'en versant dans la liqueur un acétate de plomb formé en dissolvant 1 p. de litharge dans 8 p. d'acétate du commerce. La résine se précipita en combinaison avec l'oxyde plombique, dont il fut facile de la dégager par la digestion avec de l'acide nitrique. La liqueur, filtrée et traitée par l'hydrogène sulfuré pour la débarrasser de l'excès de plomb, fournit par l'évaporation une substance légèrement sucrée, mais toujours âcre et amère. En raison de cette propriété, Thénard, qui la regardait comme un principe immédiat, lui donna le nom de *picromel*.

Une analyse quantitative, dans laquelle il suivit une marche analogue à celle que nous venons de retracer, lui offrit les résultats suivants : 800 parties de bile contiennent :

Eau	700,0	quelquefois un peu plus.
Matière résineuse. . . .	24,0	
Picromel.	60,3	
Matière jaune, quantité variable, ici supposée égale à.	4,0	

Soude	4,0	évalués par l'incinération
Phosphate de soude . . .	2,0	
Muriate de soude. . . .	3,2	
Sulfate de soude	0,8	
Phosphate de chaux . . .	1,2	
Oxyde de fer, traces.		
Total . . .	800,0	

Analyse de Berzélius. Peu de temps après l'époque du travail de Thénard, Berzélius se livra à des recherches sur la composition de la bile, recherches qu'il compléta plus tard, et qui ne furent insérées qu'en 1813 dans les *Annales de chimie*. Berzélius nia qu'il existât dans la bile de la matière jaune, de la résine et du picromel ; à leur place il admit le mucus de la vésicule du fiel, et ce qu'il appelait la matière de la bile. Voici du reste la marche analytique bien simple, qu'il suivit pour arriver à ce résultat.

Il versa dans la bile de bœuf, d'abord une petite quantité d'acide sulfurique étendu de trois à quatre fois son volume d'eau. Le précipité de mucus fut séparé par le filtre; l'addition d'une plus grande quantité d'acide détermina un dépôt abondant d'une matière verte, peu soluble dans l'eau, combinaison d'acide sulfurique et de matière biliaire. La liqueur surnageante, renfermant l'osmazôme et les sels, fut décantée pour être examinée à part d'après des procédés connus.

Quant à la combinaison verte, Berzélius opéra le départ de l'acide qu'il y supposait, soit en la faisant digérer pendant quelque temps avec du carbonate de barite et de l'eau, soit en la dissolvant dans l'alcool et en y ajoutant du carbonate de chaux. Dans les deux cas le véhicule fournit par l'évaporation la matière biliaire pure dont il s'était chargé.

D'après ces expériences, Berzélius admet dans la bile les matériaux suivants :

TABLEAU DE L'ANALYSE DE LA BILE DE BŒUF, PAR LÉOPOLD GMÉLIN.

- La bile de quatre vésicules fut évaporée, à siccité et traitée par l'alcool. . . . . .
  - La partie insoluble dans l'alcool fut mise en ébullition avec de l'eau . .
    - Le résidu insoluble dans l'eau consistait *en mucus* de la vésicule . . . . A.
    - La dissolution aqueuse fut évaporée à siccité et traitée par l'alcool . . .
      - La dissolution alcoolique contenait une petite quantité d'une *matière animale* inconnue . . . . B.
      - Le résidu insoluble dans l'alcool était de la *matière caséeuse* . . . . C.
  - La solution alcoolique fut évaporée à siccité et traitée par l'éther . .
    - La dissolution éthérée a fourni. . .
      - Par le refroidissement des cristaux *de cholestérine* . . . . D.
      - Par l'évaporation de l'*acide oléique* nageant à la surface de la liqueur. . . . . E.
    - Le résidu insoluble dans l'éther a été dissous dans l'eau; l'acétate de plomb versé dans la dissolution y a déterminé un abondant précipité. .
      - Le dépôt plombique délayé dans un mélange d'eau et de vinaigre a été décomposé par l'hydrogène sulfuré. . . . .
        - Le précipité fut desséché et traité par l'alcool; la dissolution fut additionnée d'une grande quantité d'eau et fournit par une évaporation convenable. . .
          - Une liqueur aqueuse d'où l'on a retiré . . . .
            - Par le refroidissement : de l'*acide cholique* . . . . F.
            - Par l'évaporation : un mélange de . . .
              - *Picromel* avec . . . . (G).
              - un peu de *résine biliaire* . . . . (H).
              - et d'*acide cholique* . . . . (F).
          - Un dépôt résineux qui fut dissous dans l'alcool; la dissolution aditionnée d'éther fournit. .
            - Un second dépôt résineux qui fut traité par l'alcool chaud . . .
              - Le résidu insoluble dans l'alcool a paru être de *l'albumine* . . . . I.
              - La solution alcoolique .
                - Se troubla par le refroidissement en laissant déposer une matière analogue à la *gliadine* (?) . . . . K.
                - La partie soluble à froid fut étendue d'eau et soumise à l'évaporation; on obtint . . .
                  - Un dépôt de *résine biliaire* . H.
                  - Un liquide aqueux contenant en dissolution *du picromel*, (G). *un peu de résine* et *d'acide cholique* . . . . (H). (F).
            - Un liquide éthéré qui fut évaporé convenablement et mêlé avec de l'eau. Celle-ci précipita une grande quantité de résine qui fut redissoute dans l'éther; de l'alcool fut ajouté à la liqueur, il se forma :
              - Une couche alcoolique qui fut évaporée; l'extrait fut traité par l'eau.
                - Le résidu insoluble dans l'eau était de la *résine biliaire* . . . . H.
                - Par l'évaporation de la dissolution aqueuse on obtint du *picromel* . . (G). avec un peu de *résine* et de *taurine*. (H). (L).
              - Une couche éthérée qui contenait de *l'acide margarique* . . . . M. Cet acide fut purifié par plusieurs dissolutions dans l'alcool bouillant.
        - La liqueur aqueuse séparée du sulfure de plomb fut évaporée et traitée à plusieurs reprises par l'eau bouillante. . . . .
          - La dissolution aqueuse évaporée fournit . . . .
            - Une liqueur rendue très-acide par de l'*acide chlorhydrique* . . . . N.
            - et par de l'*acide sulfurique* . . . . O.
            - et colorée par un peu de matière animale, probablement de l'*osmazôme* . . P.
            - Un extrait qui fut délayé dans un peu d'eau et agité avec de l'éther contenant un peu d'alcool, on obtint . .
              - Une dissolution éthérée de *résine*. . (H).
              - Un liquide aqueux contenant du *picromel* avec un peu de *résine biliaire* et d'*acide cholique* . . . . . . (G). (H). (F).
          - La partie insoluble dans l'eau bouillante était de la *résine biliaire*. . . . . (H).
      - La liqueur fut précipitée par le sous-acétate de plomb . . . . . .
        - Le précipité lavé fut mêlé avec de l'eau et de l'acide acétique et traité par l'hydrogène sulfuré. . .
          - Le sulfure de plomb fut bouilli avec de l'alcool; la liqueur fut évaporée et fournit un extrait qui fut épuisé par l'eau. . .
            - La partie insoluble dans l'eau était de la *résine biliaire* . . . . (H).
            - La dissolution aqueuse ayant été évaporée, fournit un sirop qui fut traité par l'alcool anhydre . . . . . .
              - Insoluble dans l'alcool *taurine*. . . . . . L.
              - Soluble dans l'alcool.
                - *Picromel* . . . . . (G).
                - avec un peu de *résine* (H).
                - et *d'acide cholique* . (F).
          - La liqueur aqueuse séparée du sulfure de plomb et évaporée fournit.
            - Une masse brune et des cristaux qui furent traités par l'eau .
              - La partie soluble dans l'eau consistait en *taurine* . . . . (L).
              - La partie insoluble était de la *résine biliaire*. (H).
            - Un liquide très-acide, contenant un peu de *taurine* . . . . (L).
        - La liqueur séparée du précipité fournit par l'évaporation le *picromel* et les *sels* . . . . G.

Eau	907,4
Matière de la bile	80,0
Mucus de la vésicule du fiel	3,0
Extrait de viande et sels communs à tous les fluides des sécrétions	9,6
Total	1000,0

Dix années après la publication de l'analyse de Berzélius, Chevreul[1] signala la présence de la cholestérine dans la bile. Il isola ce principe en épuisant l'extrait de bile alcoolique par l'éther et en abandonnant la dissolution éthérée à l'évaporation spontanée. La cholestérine se déposa et fut purifiée par plusieurs cristallisations. Cette observation de Chevreul est importante, en ce sens qu'elle conduit à une explication très-satisfaisante de la formation des calculs biliaires. Ce chimiste annonça en même temps qu'il avait trouvé dans la bile la substance rouge que contient le sérum du sang des enfants attaqués de l'ictère et de l'induration du tissu cellulaire. Cette substance paraît analogue à la matière jaune de Thénard, du moins à en juger d'après les réactions, qu'elle présente avec l'acide nitrique.

A peu près à la même époque, Tiedemann et Gmélin[2] entreprirent sur la digestion une série de recherches qui, entre autres résultats importants, nous procurèrent une analyse nouvelle et détaillée de la bile. La longueur et la complication de cette analyse nous ont engagé à la présenter sous forme de tableau. (Voyez le tableau n° 1.)

Cette analyse, on le voit, a signalé dans la bile l'existence de beaucoup de principes nouveaux. Ils sont désignés dans notre tableau par les lettres B, C, E, F, K, L. Quant aux acides oléique et margarique, Thénard et Chevreul les avaient déjà trouvés dans la bile; mais il paraît que Gmélin n'avait pas eu connaissance des résultats qu'ls avaient obtenus.

[1] *Journal de* Magendie, t. IV.

[2] Tiedemann et Gmélin, *Recherches sur la digestion*. Traduct. de Jourdan. 1826.

Pour opérer la séparation de ces nombreux principes, Gmélin a employé un bien petit nombre d'agents, l'eau, l'alcool, l'éther, l'acide acétique, l'acétate de plomb, le sous-acétate de plomb et l'hydrogène sulfuré. Mais à la seule inspection du tableau précédent, il est facile de se convaincre que les réactions qu'ils ont déterminées, sont bien loin d'être nettes. Ainsi l'acide cholique, la résine, la taurine et le picromel, tantôt solubles, tantôt insolubles dans le même véhicule, se montrent dans différentes phases de l'opération. C'est que, dans un liquide d'une composition compliquée, les propriétés de tel principe sont singulièrement modifiées par la présence des autres principes coexistants. C'est du moins de cette manière, que Gmélin s'expliquait la complication de son analyse et le peu de précision des résultats qu'il avait obtenus. Au picromel, par exemple, il attribuait la propriété de tenir en dissolution la résine biliaire, qui par elle-même est insoluble dans l'eau. Mais déjà il se présente une difficulté. La plus grande partie du picromel reste en dissolution après la précipitation par le sous-acétate de plomb. La résine, dissoute à la faveur du picromel, devrait donc aussi rester dans la liqueur; mais non: elle s'est déjà précipitée dans les opérations précédentes. Gmélin chercha à se rendre compte de cette anomalie de deux manières différentes :

1° L'action des réactifs employés, en rompant le lien qui existe entre la résine et le picromel, pouvait faire perdre à ce dernier la propriété de dissoudre la résine.

2° La résine ne devait peut-être son insolubilité dans l'eau qu'aux nombreuses manipulations qu'on lui avait fait subir.

Après avoir donné la description de sa grande analyse, Gmélin rapporte plusieurs expériences entreprises dans l'intention de compléter et de vérifier les résultats précédemment obtenus, soit par lui-même, soit par d'autres chimistes. En voici les principales :

1° La bile de bœuf fut traitée par une petite quantité d'acide hydrochlorique, et la liqueur filtrée fut abandonnée à elle même pendant quelque temps; il se forma un précipité d'acide margarique,

qui fut recueilli. La liqueur évaporée laissa déposer au milieu d'une eau mère fortement acide une masse résinoïde d'un vert foncé. L'eau mère fournit par une seconde évaporation un nouveau dépôt de résine, colorée cette fois en rouge brun, et une nouvelle liqueur acide contenant de la taurine et du chlorure de sodium.

Les précipités résinoïdes étaient presque entièrement solubles dans l'eau. La dissolution légèrement acide, en se concentrant par l'évaporation, se partagea de nouveau en taurine et en résine qui se déposa. GMÉLIN considéra ce dernier précipité comme une combinaison de résine biliaire, de picromel et d'un peu d'acide hydrochlorique. Après l'avoir dissous dans l'eau bouillante, il le traita par un excès de ce dernier acide. Il se forma un dépôt résinoïde dans une liqueur, d'où l'on pouvait extraire encore un peu de taurine. On voit donc que celle-ci apparaissait dans toutes les eaux mères d'où la résine s'était précipitée. GMÉLIN s'expliquait cette circonstance, en admettant que la résine contient toujours un peu de taurine qu'elle cède à l'eau quand on la traite par ce véhicule.

2° Dans une autre expérience, GMÉLIN s'attacha à vérifier les résultats de BERZÉLIUS.

Il trouva que la matière biliaire de ce chimiste contenait de la résine biliaire, de la matière colorante, du picromel, de la taurine, de la cholestérine, de l'acide margarique, de l'acide oléique, etc. De plus, il en incinéra une portion et trouva dans la cendre une quantité considérable de barite. Il se rendit compte de la présence de cette base par la supposition que la résine biliaire avait entraîné de l'acide acétique lors de sa précipitation.

3° Pour démontrer l'existence de l'acide acétique dans la bile, GMÉLIN distilla avec de l'acide phosphorique une quantité un peu considérable de cette humeur. Le produit obtenu dans le récipient rougissait fortement la teinture de tournesol, et avait une odeur herbacée toute particulière. Il le fit digérer avec du carbonate de barite. La liqueur filtrée laissa après l'évaporation une pel-

licule jaune, qui, arrosée d'acide sulfurique, exhalait une faible odeur d'acide acétique.

4° Gmélin fit bouillir de la bile fraîche dans une fiole munie d'un tube recourbé, qui dirigeait les gaz dans de l'eau de chaux. Celle-ci ne tarda pas à se troubler, et le carbonate de chaux, recueilli et pesé, indiqua la quantité d'acide carbonique, que la chaleur de l'ébullition avait dégagée, et par suite la quantité de bicarbonate de soude contenue dans la bile. Le liquide retiré de la fiole était devenu alcalin.

5° Vogel avait annoncé de l'acide hydrosulfurique dans le produit de la distillation de la bile. Pour vérifier cette assertion, Gmélin distilla huit onces de cette humeur, et obtint dans le récipient un liquide qui répandait l'odeur du musc, bleuissait le papier de tournesol rouge et précipitait l'acétate de plomb en *blanc*. L'acide chlorhydrique versé dans la liqueur chaude, produisait une petite effervescence d'acide carbonique, et il fut facile de constater dans le liquide la présence de l'hydrochlorate d'ammoniaque. Ces expériences prouvent donc que l'assertion de Vogel était erronée, en même temps qu'elles démontrent dans la bile l'existence d'une substance à odeur de musc et de l'ammoniaque probablement à l'état de bicarbonate.

6° Adoptant la manière de voir de Thénard, Gmélin admet dans la bile une matière colorante jaune. Comme nous le verrons bientôt, il parvint à retirer d'un calcul biliaire de bœuf une matière colorante presque pure ; il la regardait comme identique à celle que Thénard avait trouvée dans la bile elle-même. Il fonde cette opinion sur l'identité des phénomènes de coloration que présentent les deux substances quand on les traite par certains agents.

Telles sont les principales expériences faites par Gmélin sur la composition de la bile.

Il en conclut que cette humeur contient les matériaux suivants : 1° un principe odorant qui passe à la distillation ; 2° de la choline

ou de la cholestérine; 3° de la résine biliaire; 4° de la taurine nommée d'abord asparagine biliaire; 5° du picromel; 6° une matière colorante; 7°—11° différentes matières animales, telles qu'une matière animale analogue à la gliadine de l'osmazôme (?), de la matière caséeuse, etc.; 12° du mucus; 13° du bicarbonate d'ammoniaque; 14°—20° des margarate, oléate, acétate, cholate, bicarbonate, phosphate et sulfate de soude (avec un peu de potasse); 21° du chlorure de sodium; 22° du phosphate de chaux; 23° de l'eau qui s'élève à 91,51 pour cent.

B. Des variétés de composition de la bile dans les différents animaux.

Les différences de composition que les chimistes ont signalées dans la bile de divers animaux, sont assez nombreuses; mais il est impossible de les préciser avec certitude; car les analyses bien peu nombreuses sur lesquelles elles reposent, laissent encore beaucoup à désirer.

Bile humaine. On connaît plusieus analyses de la bile humaine. Nous citerons les résultats obtenus par Thénard, Gmélin, Frommherz et Gugert.

Analyse de Thénard[1]. Après s'être convaincu que la bile humaine contient les mêmes sels que la bile de bœuf, Thénard y rechercha le picromel. A cet effet, il la précipita par l'acétate de plomb du commerce. La liqueur filtrée ne laissa après l'évaporation que de l'acétate de soude et quelques traces de matière animale. Il inféra de cette expérience que la bile humaine ne contient pas de picromel. Pour en déterminer les autres principes, Thénard, après avoir étendu la bile d'eau, filtra la liqueur, pour séparer le peu de matière jaune qui s'y trouvait en suspension. La liqueur filtrée ayant été évaporée à siccité, l'extrait ainsi obtenu fut épuisé par l'eau.

[1] *Mémoire de la société d'Arcueil,* t. I, p. 57.

3

La matière qui refusait de se dissoudre dans l'eau, était de l'albumine coagulée et colorée par un peu de résine, qu'on enleva par l'alcool.

Il précipita ensuite la dissolution par l'acétate de plomb du commerce, traita le dépôt à froid par l'acide nitrique faible, et purifia, au moyen d'une dissolution dans l'alcool, la résine dégagée de sa combinaison avec l'oxyde de plomb.

De ces expériences il conclut que 1100 de bile humaine sont composées d'environ :

Eau	1000
Matière jaune insoluble et nageant dans la bile, quantité très-variable de.	2 à 10,0
Quelques traces de matière jaune dissoute dans la bile. .	
Albumine.	42,0
Résine.	41,0
Soude.	5,0
Sels et oxyde de fer	4,5

Les résultats de quelques essais faits sur la bile humaine par Gmélin sont en contradiction avec les précédents. Après avoir traité cette humeur par l'alcool, l'acétate et le sous-acétate de plomb, il trouva du picromel et dans le précipité plombique et dans la liqueur qui le surnageait.

Pour dissiper ces incertitudes, Frommhertz et Gugert entreprirent, sur la composition de la bile humaine, des recherches plus détaillées. Le tableau n° 2 est destiné à donner une idée de leur analyse.

Ces deux chimistes admettent dans la bile les principes suivants :

1° Du mucus ; 2° de la matière colorante ; 3° de la matière salivaire ; 4° de la matière caséeuse ; 5° de l'osmazôme ; 6° de la cholestérine ; 7° du picromel ; 8° de la résine biliaire ; 9° — 14° des cholates, oléates, margarates, carbonates, phosphates, sulfates de soude et de po-

(*Tableau n° 2.*) **TABLEAU DE L'ANALYSE DE LA BILE HUMAINE PAR FROMMHERZ ET GUGERT.** (P. 18.)

La bile saine de quatre individus morts depuis peu fut évaporée en consistance sirupeuse et traitée par l'alcool. . . .

- Le résidu insoluble dans l'alcool fut bouilli avec de l'eau. . . . . .
  - Le résidu insoluble fut mis en digestion avec de l'acide acétique . . . .
    - Insoluble dans l'acide acétique : mucus . . . . A.
    - Soluble : matière colorante verte . . . . B.
  - La partie soluble fut évaporée à siccité et traitée par l'alcool. Ce traitement fournit . . . .
    - Un résidu de matière salivaire . . . . C.
    - Une solution qui fut évaporée à siccité et traitée par l'éther . . .
      - Soluble dans l'éther : cholestérine. . . . . . D.
      - Insoluble : matière caséuse. . . . . E.
- La solution fournit .
  - Par un repos de quelques jours un précipité mélangé de . .
    - Cholestérine qu'on enleva par l'éther . . . . (A).
    - Matière colorante soluble dans l'acide acétique . . . . (B.)
    - Matière caséuse insoluble dans l'acide acétique. . . . . (E).
  - Par l'évaporation un extrait qui fut traité par l'éther. Ce traitement fournit . .
    - Une dissolution de cholestérine. . . . . (D.)
    - Un extrait qui fut dissous dans l'eau et précipité par le sous-acétate de plomb . . . .
      - Le précipité plombique décomposé par l'hydrogène sulfuré fournit . . . .
        - Une liqueur exempte de taurine et contenant du sucre biliaire et de l'osmazôme (?) . . . . F.
        - Du sulfure de plomb qui fut traité par l'alcool. L'extrait alcoolique fut traité par l'eau bouillante . .
          - Soluble dans l'eau acide cholique : *incristallisable* . . . G.
          - Insoluble : traitement par l'éther. . . .
            - Solubles : acides gras et un peu de résine . . H.
            - Insoluble : osmazôme. . I.
      - La liqueur précipitée par le sous-acétate de plomb contenait du picromel et les sels. . . . . K.

tasse (les sels potassiques en petite quantité); 15°—16° enfin, du phosphate et du sulfate de chaux.

La bile du *veau*, du *mouton*, du *chat* et du *chien* présenta à Thénard[1] une composition identique à celle du fiel de bœuf.

Au contraire, la nature de la bile du *porc* parut tout-à-fait distincte. D'un côté, Thénard ne put y trouver ni matière albumineuse, ni matière animale, ni picromel; et de l'autre, elle lui parut contenir une grande quantité de résine et de soude.

Gmélin[2] nous a donné de la bile du *chien* une analyse très-détaillée. Le tableau ci-après en contient la description.

1° L'extrait de la bile ayant été traité par l'éther, ce véhicule se chargea de cholestérine et d'un acide particulier, dans lequel probablement il faut reconnaître l'acide oléique . . . . A, B.

2° L'extrait de bile épuisé par l'éther fut traité par l'alcool chaud.

- La solution alcoolique fournit
  - par le refroidissement, une matière verte foncée. . . . . C.
  - par l'évaporation un extrait qui fut traité par l'alcool absolu.
    - résidu insoluble dans l'alcool; matière animale et traces de sulfate de soude. D.
    - La solution alcoolique fournit par l'évaporation un résidu brunâtre qui fut dissous dans l'eau.
      - Une portion de la liqueur fut traitée par l'acide chlorhydrique. On obtint
        - un précipité d'acide margarique . . . . E.
        - une liqueur acide *exempte de taurine.*
      - Une autre portion de la liqueur fut traitée par le sous-acétate de plomb; la liqueur filtrée et évaporée fournit le picromel . . . . F.
- Le résidu insoluble dans l'alcool fut épuisé par l'eau. On obtint
  - un résidu insoluble de mucus brun foncé. . . . . G.
  - une liqueur contenant une matière analogue à la matière salivaire . . . . H.

Outre ces différents principes, Gmélin admet encore dans la bile du chien une matière colorante qu'il avait trouvée dans un calcul biliaire de cet animal.

Bile des oiseaux. Pour analyser la bile du *chapon*, du *poulet*, du *canard* et du *dindon*, Thénard employa un procédé analogue à celui dont il s'était servi pour déterminer la composition du fiel de bœuf; seulement il remplaça l'acétate de plomb neutre par le sous-acé-

[1] *Mémoires d'Arcueil*, t. I, p. 48.

[2] Tiedemann et Gmélin, *Recherches sur la digestion*, t. I, p. 85.

tate de plomb. Ses expériences le conduisirent à établir les différences suivantes entre la bile des mammifères et celle des oiseaux :

1° Cette dernière contient une grande quantité de matière albumineuse; 2° le picromel qu'on en retire n'est pas sucré, il est au contraire très-âcre et amer; 3° on n'y trouve que des atomes de soude; 4° la résine n'en est pas précipitée par l'acétate de plomb du commerce.

Gmélin, de son côté, fit quelques expériences analytiques sur la bile du faucon et sur celle de l'oie. Dans la première, il se borna à constater la présence de la cholestérine; mais il fit subir à la seconde un traitement plus long par l'alcool, l'éther et le sous-acétate de plomb. Il y trouva : des acides margarique et oléique, de la résine biliaire, du picromel, une matière animale particulière et les mêmes sels que ceux qui existent dans la bile de bœuf.

Bile des reptiles. La vésicule du fiel d'une grenouille rousse (*rana temporaria*), d'après Gmélin, ne contient que quelques gouttes d'une bile verdâtre, transparente et très-fluide.

La bile de la couleuvre à collier (*coluber natrix*), pesant à peine un gramme, s'est trouvée liquide, transparente et d'un vert-pré vif.

Malgré ces observations, on le voit, nous n'aurions eu aucune notion sur la nature chimique de la bile des reptiles, si Berzélius n'avait pas eu occasion d'analyser celle du serpent python. Il résulte de son analyse que cette bile contient les matériaux suivants :

1° Une matière biliaire qui a pour caractère distinctif de n'être précipitée ni par les acides, ni par les sels de plomb; 2° une matière colorante analogue à celle de la bile des animaux à sang chaud; 3° une petite quantité d'une matière biliaire cristallisable, susceptible d'être précipitée par le carbonate de potasse, et analogue à celle que Gmélin a rencontrée dans la bile de la vaudoise, de l'ablette et du barbeau; 4° une matière analogue à la ptyaline; 5° de l'albumine; 6° des acides gras; et 7° les sels qui se rencontrent ordinairement dans la bile.

TABLEAU DE L'ANALYSE DE LA BILE DU SERPENT PYTHON, PAR BERZÉLIUS.

- Évaporation de la bile; traitement par l'alcool froid . . . .
  - *Insoluble :* traitement par l'alcool bouillant chargé d'un peu d'ammoniaque .
    - *Soluble :* évaporation, dépôt de *matière colorante verte* . . . . A.
    - *Insoluble :* traitement par l'eau froide . . . . .
      - *Soluble :* matière analogue à *la ptyaline* . . . . B.
      - *Insoluble:* traitement par l'eau bouillante.
        - *Soluble : matière animale* inconnue . . . . C.
        - *Insoluble : albumine* . . . . D.
  - *Soluble :* évaporation, dissolution dans l'eau; traitement par l'acétate de plomb . . . .
    - *Soluble* : traitement par le sous-acétate de plomb. .
      - Le *précipité* fut délayé dans l'acide acétique faible; traitement par l'hydrogène sulfuré . . . . . .
        - La *liqueur* fournit par l'évaporation une *matière* transparente incolore fort amère . . . . E.
        - *Sulfure :* traitement par l'alcool qui se charge d'un peu de soufre.
      - La *dissolution* fut débarrassée de l'excès de plomb mêlée avec du sur-sulfate potassique et évaporée; traitement par l'alcool.
        - *Insoluble :* sulfates.
        - *Soluble :* neutralisation de l'excès d'acide avec du carbonate de barite; filtration; évaporation . . . . .
          - *Matière biliaire* . . . . F.
          - dans laquelle on distinguait des cristaux; dissolution dans l'eau; précipitation par le carbonate de potasse; purification par l'alcool; *cristaux incolores* . . . . . . G.
    - *Insoluble :* traitement par l'hydrogène sulfuré . .
      - Le *précipite* mêlé de sulfure de plomb céda à l'alcool, les acides *margarique* et *oléique* . . . . H. I.
      - La *liqueur* évaporée laissa une *matière animale* . . . . K.

En revanche, Berzélius ne trouva dans la bile du serpent python ni cholestérine, ni mucus biliaire. (Voyez le tableau n° 3.)

Bile des poissons. Pour cette classe d'animaux, comme pour les reptiles, la science ne s'est encore occupée que fort peu d'en examiner la bile; disons mieux, il n'y a encore que Gmélin qui ait entrepris des travaux de ce genre. Il a soumis à l'analyse la bile de la *vaudoise*, de l'*ablette*, du *barbeau*, de la *truite* et du *brochet*. Voici les résultats qu'il croit avoir trouvés :

1° La bile des poissons n'est ni acide ni alcaline. Elle contient les sels suivants : du sel ammoniac en petite quantité, du sulfate de soude, du sulfate de chaux; celle du brochet renferme peut-être du sulfate de magnésie. Enfin, en fait de sels insolubles, on y trouve du phosphate de chaux et souvent des carbonates de chaux et de magnésie.

2° La quantité d'albumine y varie beaucoup.

3° Le principe le plus important de la bile de la vaudoise, de l'ablette et du barbeau est une matière cristalline d'une saveur douceâtre et excessivement amère. Elle paraît remplacer le picromel et la résine biliaire.

4° Dans la bile du barbeau il existe à peine des traces d'une matière soluble dans l'éther.

5° Les biles de poissons examinées n'étaient pas troublées dans leur transparence par des flocons isolés de mucus. L'extrait de bile de barbeau épuisé par l'eau et par l'alcool, laissa cependant une petite quantité d'une matière analogue au mucus.

II. BILE A L'ÉTAT PATHOLOGIQUE.

Les notions que l'on possède sur la nature des altérations qu'éprouve la bile dans certaines maladies, si l'on fait abstraction des données que nous avons sur les calculs biliaires, sont si incomplètes et si incertaines qu'elles méritent à peine de fixer notre attention.

Dans la maladie du foie, où cet organe passe au gras, Thénard[1] a vu la bile perdre son amertume et son principe résineux, pour devenir plutôt de nature albumineuse.

Bizio a donné, d'une bile altérée par la maladie, une analyse, dont les résultats sont tellement surprenants, qu'ils paraissent difficiles à admettre, d'autant plus qu'ils n'ont jamais pu être vérifiés. Cette bile renfermait en dissolution de la matière colorante, du sang, de l'albumine, une matière grasse de couleur jaunâtre, une résine verte, un extrait gommeux et sucré, du chlorure de sodium, du phosphate de soude, du phosphate de magnésie et de l'oxyde de fer; et à l'état insoluble : du mucus et de la matière grasse. Cette dernière, mise en ébullition avec de l'eau, vint nager à la surface de la liqueur. L'alcool bouillant lui enleva d'abord une graisse incolore et finit par la dissoudre entièrement.

La dissolution évaporée convenablement laissa déposer des prismes rhomboïdaux transparents et d'un vert d'émeraude. Ils étaient fusibles à 43°, et quand on les chauffait à l'air à une température un peu supérieure, ils se volatilisaient en une fumée rouge. Nous allons décrire ici quelques-unes des propriétés bizarres de cette matière, à laquelle Bizio a donné le nom d'*érythrogène*. Son caractère le plus saillant est sa puissante affinité pour l'azote. Non-seulement elle s'empare de ce corps, quand on l'expose à l'air, mais elle peut même décomposer l'ammoniaque à une chaleur douce, et, ce qui paraît tout aussi extraordinaire, elle décompose l'acide nitrique en se combinant au nitrogène et en dégageant l'oxygène sous forme de gaz, etc. ! !

Grâce aux travaux de quelques chimistes modernes, et surtout à la belle découverte de Chevreul, les notions que nous ont laissées Poulletier de la Salle et Fourcroy, sur la nature et la formation des calculs biliaires, sont devenues plus positives et plus complètes.

Si en général on peut dire que les calculs biliaires de l'homme

[1] *Mémoires de la Société d'Arcueil*, t. I, p. 58.

sont essentiellement formés de cholestérine, il n'en est pas moins vrai que leur composition chimique présente des différences assez notables, pour permettre d'établir plusieurs variétés. Les unes blanches, lamellaires et brillantes sont formées entièrement de cholestérine; d'autres, plus colorées, contiennent, d'après Thénard, de 88 à 94 cent. de cholestérine et de 6 parties de la même matière jaune qui constitue presque en totalité les calculs biliaires du bœuf. Quelques-uns sont imprégnés de bile desséchée, et doivent à cette circonstance une couleur plus intense. Enfin on rencontre, plus rarement il est vrai, des calculs qui, loin de présenter la texture cristalline des précédents, paraissent bruns du centre à la circonférence et presque entièrement formés de charbon. Du moins après l'action de tous les dissolvants, il reste une matière de couleur foncée, qui n'éprouve aucune altération, quand on la calcine en vases clos; chauffée dans l'oxygène, elle brûle sans flamme, ni résidu, avec formation de gaz acide carbonique.

Tous les calculs bilaires humains paraissent contenir, au reste, des traces d'albumine et de mucus de la vésicule. Pour les analyser on suit la marche suivante: après les avoir pulvérisés, on les épuise par l'eau pour enlever la bile desséchée. Le résidu est traité par l'alcool bouillant, qui s'empare de la cholestérine, et souvent de quelques traces de graisse et d'acide gras. On dissout dans une lessive faible de potasse caustique la matière colorante, le mucus et l'albumine, qui restent après le traitement par l'alcool. La dissolution étant sursaturée avec de l'acide acétique, l'albumine reste dans la liqueur, tandis que le mucus et la matière colorante se précipitent. On sépare enfin ces deux derniers principes en les traitant par l'acide acétique concentré, qui dissout la matière colorante.

Un calcul biliaire de bœuf, analysé par Gmélin, était presque entièrement formé de matière colorante. Après le traitement par l'alcool et l'ammoniaque, celle-ci resta sous la forme d'une poudre rouge-brun.

Les travaux dont nous venons de faire l'énumération nous représentent la bile comme un des liquides les plus complexes de l'économie animale. Parmi les nombreux principes qui entrent dans sa composition, il en est deux, la résine biliaire et le picromel, qui y dominent et qui paraissent plus essentiels que les autres; et néanmoins les données que l'on possède sur leur nature sont incertaines et souvent même contradictoires. Ainsi le picromel de Thénard possède les caractères différents de ceux que lui assigne Gmélin. Il y a plus : les propriétés de la résine biliaire de Gmélin changent suivant qu'elle se présente dans telle ou telle phase de l'opération. On voit donc que malgré le nombre et l'habileté des chimistes dont nous avons cherché à esquisser les travaux, il restait encore sur la composition de la bile des doutes, que de nouvelles expériences seules pouvaient dissiper.

TROISIÈME PÉRIODE.

Les expériences que Braconnot entreprit en 1829[1] tiennent en quelque sorte le milieu entre les recherches que nous venons de passer en revue et celles qui nous restent à décrire. Ce chimiste fixa son attention, surtout sur le picromel, qu'il envisage comme la partie constituante essentielle de la bile de bœuf. Les expériences qu'il entreprit l'engagèrent à regarder ce principe comme une combinaison jouant le rôle d'un acide faible, et formé de plusieurs substances liées entre elles par une puissante affinité.

Pour démontrer que le picromel contient une matière grasse acide, il le fit dissoudre à chaud dans une petite quantité d'alcool, et agita

[1] *Annales de chimie et de physique*, t. XLII, p. 171.

avec de l'éther le liquide sirupeux ainsi obtenu. L'éther se chargea d'un mélange d'acide oléique et d'acide margarique, faciles à séparer par la compression entre des feuilles de papier gris. Braconnot admet que ces deux corps gras sont combinés dans la bile, au moins en partie, avec de la soude, à l'état de véritable savon.

Dans une seconde expérience, il broya le picromel avec de l'acide sulfurique et obtint une dissolution qui, après avoir passé successivement par plusieurs nuances très-vives, se prit en une masse d'un rouge sanguin.

Soumises à des lavages réitérés à l'eau bouillante, cette masse céda d'abord de l'acide sulfurique à ce véhicule et finit par s'y délayer complétement. Le liquide émulsif ainsi obtenu ayant été évaporé convenablement, il s'en sépara des pellicules poissantes d'une résine jaune verdâtre. Cette dernière fut dissoute dans l'alcool et mise en digestion à chaud avec du carbonate de barite, qui enleva un principe amer. La liqueur alcoolique évaporée, laissa une résine jaune brunâtre, insoluble dans l'eau, et jouissant de propriétés électro-négatives assez prononcées.

Les eaux de lavage de la résine, contenant l'acide sulfurique et les autres principes du picromel, furent saturées par le carbonate de chaux, filtrées et évaporées. Elles fournirent un extrait qui contenait encore un peu de sulfate de chaux. En conséquence, la masse extractive fut épuisée par l'alcool qui se chargea d'un principe amer légèrement douceâtre. Braconnot reforma le picromel, en unissant cette matière amère à la résine acide dont nous venons de parler.

Cependant la matière amère en question, traitée par l'alcool concentré et mêlé d'éther, se partagea en deux principes distincts : l'un soluble, l'autre insoluble dans le véhicule employé.

La partie insoluble avait une saveur moins amère et plutôt sucrée ; elle était accompagnée d'un peu de matière animale, précipitable par l'infusion de noix de galle. La dissolution se trouva contenir une substance d'une amertume franche qu'il était facile d'isoler par l'é-

vaporation de l'alcool éthéré. Cette matière ayant été mise en digestion avec de l'eau et de la magnésie, il se forma un dépôt qui fut épuisé par l'alcool. La liqueur ainsi obtenue bleuissait le papier de tournesol rouge, et laissa après l'évaporation un résidu très-amer. Dans cette substance, Braconnot crut trouver des propriétés alcalines.

Pour isoler le principe sucré, il précipita la dissolution du picromel par le sous-acétate de plomb. Le dépôt mis en ébullition avec de l'eau lui communiqua une saveur sucrée assez franche, et la liqueur, qui contenait à peine des atomes de plomb, fut évaporée à siccité. Le résidu repris par l'alcool fournit par l'évaporation une matière qui ressemblait à la plus belle gomme arabique et dont la saveur était analogue à celle du jus de réglisse.

Voici les résultats que Braconnot pense avoir obtenus par les expériences que nous venons de décrire :

1° La bile est un véritable savon formé par la combinaison des acides margarique et oléique avec la soude; 2° le picromel de bœuf contient : *a.* une résine acide particulière, qui en constitue la majeure partie; *b.* de l'acide margarique; *c.* de l'acide oléique; *d.* une matière animale; *e.* une matière très-amère, de nature alcaline; *f.* un principe sucré incolore; *g.* une matière colorante.

On peut accuser ces résultats d'être encore un peu vagues. En effet, ils ne nous rendent pas compte du rôle que joue dans la bile la résine acide du picromel. Est-elle neutralisée par la matière alcaline qui l'accompagne? ou bien est-elle combinée à une partie de la soude, pour contribuer à la nature savonneuse de la bile? Pour toutes ces questions, on ne trouve pas de solution satisfaisante dans le mémoire de Braconnot.

Dix ans s'étaient écoulés sans qu'il parût rien de remarquable sur la bile, lorsque tout récemment Demarçay[1] publia un mémoire qui changea complétement la face de nos connaissances dans

[1] *Annales de chimie et de physique.* Févr. 1838.

la partie qui nous occupe; on ne rencontre pas dans son travail, comme dans ceux de quelques-uns de ses prédécesseurs, une analyse longue et compliquée, mais bien quelques expériences très-simples et que par cela même nous sommes obligé de rapporter dans tous leurs détails. Demarçay, pour débarrasser la bile de son mucus, commença par se procurer un extrait alcoolique.

Voici les expériences auxquelles il le soumit :

Il le fit dissoudre dans une grande quantité d'eau, versa ensuite de l'acide chlorhydrique dans la liqueur, la filtra pour séparer un reste de mucus et l'évapora au bain-marie dans une capsule très-évasée. A mesure que l'évaporation avançait, il vit se former une matière huileuse, qui s'attachait aux parois et qui nageait à la surface de la liqueur. Lorsque celle-ci fut réduite à la moitié de son volume, il la laissa refroidir, et l'abandonna à elle-même. Au bout de quelques heures, il se sépara, outre des flocons d'acide margarique, une résine vert-bouteille, qui avait la consistance de l'huile d'olive figée. Ce corps était complétement soluble dans l'eau. Chauffé avec de la potasse, il dégageait de l'ammoniaque, ce qui prouve, au nombre de ses éléments, qu'il contenait de l'azote. La dissolution aqueuse fut agitée avec du carbonate de barite, pour la débarrasser de l'excès d'acide chlorhydrique. Une partie de la liqueur fut évaporée à siccité et le résidu calciné laissa un charbon contenant de la barite caustique. Le corps acide avait donc décomposé un peu de carbonate de barite. Gmélin avait déjà obtenu un résultat semblable dans des circonstances analogues (voyez p. 15); mais il en avait donné une autre explication.

La liqueur, d'où le corps vert et l'acide margarique s'étaient déposés, fut concentrée avec précaution. Il se sépara encore un peu de matière verte; elle fut enlevée. L'évaporation fut ensuite continuée dans un matras disposé dans l'eau bouillante, et alors, à mesure que la température s'élevait, le dépôt, de vert qu'il était, devint presque noir. La couleur de ce nouveau corps, son amertume, son

insolubilité dans l'eau, sa propriété de ne pas dégager de l'ammoniaque, quand on le chauffe, tels sont les caractères qui le rapprochent de la résine biliaire de Gmélin.

Le reste de la dissolution ayant été évaporé de nouveau, il s'en déposa des cristaux de sel marin et des prismes blancs et transparents de taurine.

En résumé l'acide chlorhydrique avait séparé de la bile quatre corps différents : 1° de la soude à l'état de chlorure de sodium; 2° une matière verte, azotée, soluble dans l'eau, à laquelle Demarçay donna le nom d'*acide choléique;* 3° une matière brune, non azotée, insoluble dans l'eau. Elle reçut le nom d'*acide choloïdique;* 4° de la taurine.

Jusqu'à présent les travaux de Demarçay ne nous offrent rien de particulier; et probablement ils auraient peu contribué à rectifier nos connaissances, si cet observateur n'avait, en montrant une remarquable sagacité, saisi une circonstance qui avait échappé à tous ses devanciers. On se rappelle (voy. p. 15) que Gmélin avait obtenu une résine soluble dans l'eau, qui, toutes les fois qu'elle était précipitée de sa dissolution par l'acide chlorhydrique, cédait un peu de taurine à la liqueur. Pour expliquer ce fait, Gmélin admettait que la résine retient opiniâtrément un peu de taurine. Demarçay, au contraire, en voyant sa résine verte changer de propriétés à mesure que l'acide se concentrait, en voyant en même temps la taurine se cristalliser, pensa que cette dernière et la résine altérée (acide choloïdique) pourraient bien être produits par la décomposition de la résine verte. Sa présomption fut changée en certitude par une expérience directe.

Après avoir éclairci ainsi l'action des acides sur la bile, Demarçay examina celle qu'exercent sur cette humeur les alcalis et les bases en général.

Quand on chauffe la bile longtemps avec de la potasse, en ayant soin de remplacer l'eau à mesure qu'elle s'évapore, on voit se former

dans la liqueur un magma oléagineux qui nage à la surface. Peu à peu ce dernier se décompose lui-même, et alors il se forme dans la liqueur des grumeaux qui finissent par la remplir tout à fait, à mesure que le magma y diminue. En même temps il se dégage de l'ammoniaque. Le corps ainsi obtenu est une combinaison de potasse et d'un nouvel acide formé aux dépens de l'acide choléique. Car si, après l'avoir dissous dans l'eau, on verse un acide dans la liqueur, il s'y forme un précipité jaune floconneux. C'est le nouveau corps qui ne tarde pas à se réunir, à la surface du liquide, en une croûte spongieuse et friable. Il présente tous les caractères de l'acide cholique de Gmélin.

La potasse n'est pas la seule base qui puisse décomposer l'acide choléique en ammoniaque et en acide cholique; elle partage cette propriété avec la chaux, la barite, la strontiane, l'oxyde de plomb et ses sels basiques. On peut donc se demander si l'acide cholique existe tout formé dans la bile, ou s'il est le produit de l'opération qui y introduit du sous-acétate de plomb. Il est facile de résoudre cette question à l'inspection du tableau n° 1. En effet, l'on voit que l'acide cholique (F) n'apparaît que dans le précipité formé avec l'acétate neutre, et que par conséquent, à moins d'attribuer à ce dernier sel une influence décomposante sur l'acide choléique, circonstance dont personne ne parle et qu'il serait difficile de supposer, il faut bien admettre l'acide cholique au nombre des principes constituants de la bile. La dissémination de cet acide, dans tous les produits que fournit la seconde phase de l'opération (précipitation par l'acétate de plomb) est due, non pas comme cela a lieu pour la taurine, à la décomposition lente et successive d'un même corps, mais bien à l'opiniâtreté avec laquelle ces produits impurs se retiennent et s'accompagnent les uns les autres.

Nous passons maintenant à une autre série d'expériences. Elles sont dignes de toute notre attention, puisqu'elles jettent le plus grand jour sur l'action des sels de plomb sur la bile.

1° DEMARÇAY précipita la bile par l'acétate de plomb, lava le dépôt et le décomposa par l'hydrogène sulfuré, après l'avoir dissous dans l'alcool. Par l'évaporation de la liqueur filtrée, il obtint une matière qui lui présenta absolument le caractère de l'acide choléique.

2° Le précipité formé dans la bile par le sous-acétate de plomb, fut traité de la même manière et fournit le même produit.

3° Restait à examiner le liquide filtré contenant l'excès de sous-acétate de plomb. La dissolution, débarrassée de plomb, fournit, par une évaporation spontanée de deux mois, le picromel contenant encore un peu d'acide acétique. Ce dernier fut neutralisé par quelques gouttes d'ammoniaque, et la dissolution, mêlée avec de l'acétate de plomb, fournit un précipité identique à celui qu'offre la bile dans les mêmes circonstances. DEMARÇAY soupçonna donc que le picromel pourrait bien n'être autre chose que de la bile restée en dissolution, soit dans l'excès de sel plombique, soit à la faveur de l'excès d'acide que l'acétate de plomb du commerce contient toujours. Il vérifia son soupçon par les expériences suivantes : La bile rendue acide par l'acide acétique, ne précipita plus par l'acétate de plomb; d'un autre côté, les acides faibles séparèrent du picromel de l'acide choléique, facile à reconnaître par ses réactions caractéristiques avec la potasse et avec les acides concentrés.

DEMARÇAY admet donc que le picromel n'est autre chose que de la bile restée en dissolution, et la bile, selon lui, doit être considérée comme un savon essentiellement formé de choléate de soude.

On s'explique maintenant les contradictions nombreuses qu'on remarque dans les analyses que nous avons décrites. Dans toutes on voit reparaître cet acide choléique, tantôt assez pur, comme dans l'analyse de BERZÉLIUS, tantôt transformé en grande partie en acide choloïdique, comme dans celles de THÉNARD et de GMÉLIN. Mais, si désormais il n'est plus permis d'avoir des doutes sur la résine biliaire, il nous semble qu'il n'en est pas de même relativement au principe sucré. Pourquoi tant de chimistes, depuis VAN BOCCHANTE jus-

qu'à Braconnot, auraient-ils annoncé l'existence d'un tel principe dans un liquide amer comme la bile, s'ils n'en avaient pas, je ne dirai pas prouvé, mais du moins entrevu l'existence? D'un autre côté, si Demarçay a démontré que le picromel contient une grande quantité de bile, il nous semble qu'il n'a pas poussé ses expériences assez loin pour pouvoir en conclure l'absence de tout autre principe. En effet, il n'a pas fait une analyse complète du picromel, et il serait possible qu'après l'avoir précipité à plusieurs reprises par le sous-acétate de plomb, en ayant soin avant chaque addition de neutraliser la liqueur débarrassée de l'excès de plomb, il restât encore quelque chose en dissolution.

Quoi qu'il en soit, en combinant les données qui précèdent, nous admettons dans la bile les matériaux suivants :

1° Du choléate de soude comme son principe essentiel; 2° de la cholestérine; 3° une matière colorante particulière matière jaune de Thénard); 4° du mucus de la vésicule; 5°—6° les acides oléique et margarique, probablement à l'état de ses acides; 7° du cholate de soude; 8° du bicorbonate d'ammoniaque; 9°—14° différentes matières animales (marquées dans le tableau n° 1 des lettres B, C, I, K); 15°—18° du bicarbonate, acétate, phosphate, sulfate de soude (avec un peu de potasse); 19° du chlorure de sodium; 20° du phosphate de chaux; 21° de l'eau.

S'il y a encore quelques points à éclaircir relativement à la composition de la bile de bœuf que l'on connaît le mieux, il doit nous rester des doutes infiniment plus nombreux sur la nature de la bile des autres animaux. En effet, depuis dix ans nos connaissances, à cet égard, ne sont pas devenues plus complètes, et il est évident que, dans le moment actuel, nous ne pouvons accorder notre confiance à aucune des analyses que nous possédons. Il faudra donc les refaire avec soin, et surtout il faudra tenir compte des altérations que peuvent faire subir, aux matériaux de ces biles, les différents réactifs dont on fera usage.

SECONDE PARTIE.

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES PRINCIPES PARTICULIERS A LA BILE.

Les propriétés chimiques de la bile, nous l'avons déjà dit, dépendent de celles des différents principes qui entrent dans sa composition.

Nous allons donc, dans cette partie de notre travail, étudier la nature chimique de ces derniers; néanmoins ils ne devront pas tous fixer notre attention. Nous laisserons de côté les principes communs ou ordinaires, tels que les acides oléique et margarique, la matière caséeuse, l'osmazôme, le mucus, etc., pour ne nous occuper que des principes spéciaux ou particuliers à la bile, c'est-à-dire de l'acide choléique, de l'acide cholique, de la matière colorante, etc.

Acide choléique.

Demarçay indique pour la préparation de l'acide choléique deux procédés; toutefois il avoue que ni l'un ni l'autre ne fournit un produit absolument pur.

1° On dissout dix parties de bile dans cent parties d'eau, et on y verse deux parties d'acide sulfurique, étendue de dix parties d'eau. On évapore la liqueur au bain-marie, jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, et qu'on voie nager, à la surface, des gouttelettes huileuses. Alors on la laisse refroidir, et on l'abandonne à elle-même pendant huit à dix heures. Au bout de ce temps, une partie de l'acide choléique s'est déposée sous la forme d'une résine verte. On

décante la liqueur pour l'évaporer avec précaution, jusqu'à ce qu'elle soit réduite au quart de son volume primitif. Par le refroidissement et le repos, il se sépare une nouvelle quantité d'acide, qu'on réunit au précédent. On lave les dépôts résineux, on les dissout dans l'alcool, et on ajoute à la liqueur quelques gouttes d'eau de barite pour séparer un peu d'acide sulfurique.

Après avoir filtré et évaporé la dissolution en consistance sirupeuse, on l'agite avec de l'éther pour enlever des traces d'acide margarique; après la séparation de l'éther, le liquide acide est évaporé au bain-marie, jusqu'à ce qu'il commence à devenir pâteux. Dans cet état on le transporte encore chaud sous le récipient de la machine pneumatique, pour y achever la dessiccation. Le produit ainsi obtenu contient tout le principe colorant et presque toujours une petite quantité de soude et de barite.

2° On dissout la bile dans dix fois son poids d'eau, et on y ajoute un excès d'acétate de plomb et un peu d'ammoniaque, ce qui augmente beaucoup le précipité. Celui-ci, après avoir été bien lavé, est traité par l'alcool bouillant, qui dissout du choléate acide de plomb. La dissolution, traitée par l'hydrogène sulfuré, laisse après l'évaporation un magma brun résineux qu'on redissout dans une petite quantité d'alcool; puis on l'agite avec de l'éther pour enlever l'acide margarique et la cholestérine. La liqueur, séparée de l'éther, est évaporée et traitée par l'alcool faible, qui laisse un peu de soufre; la préparation étant achevée comme précédemment, on obtient de l'acide choléique qui contient des traces de soufre, de soude et d'acide margarique.

L'acide choléique sec est un corps jaune spongieux, friable et fortement hygroscopique. A 120 degrés il se ramollit en vases clos et ne se décompose qu'au delà de 200 degrés. Quand on le chauffe sur la lame de platine, il entre en fusion, se boursouffle, brûle avec une flamme fuligineuse, et laisse un volumineux résidu de charbon. L'acide choléique est presque insoluble dans l'éther; son meilleur dissolvant

est l'alcool. Récemment précipité, il se dissout facilement dans l'eau ; mais la dissolution ne tarde pas à laisser déposer la majeure partie de l'acide choléique, sous forme de gouttelettes orangées ; il jouit de propriétés électro-négatives assez énergiques. Ses dissolutions rougissent vivement la teinture de tournesol, et décomposent les carbonates, en ne formant toutefois que des sels acides.

Cependant ses propriétés les plus saillantes sont, d'un côté, sa transformation en acide choloïdique et en taurine, sous l'influence des acides forts, et de l'autre, sa décomposition par les bases en acide cholique et en ammoniaque. L'acide nitrique, même peu concentré, le décompose avec dégagement de deutoxyde d'azote.

Sa composition est représentée par la formule $C^{41} H^{66} N^2 O^{12}$; son poids atomique est par conséquent très-élevé (4922) ; cette circonstance, en expliquant pourquoi il entre dans la composition de la bile une si petite quantité de soude, fait disparaître une des objections que Thénard avait opposées à l'opinion des anciens chimistes (Voy. p. 10).

Choléate de soude. Demarçay prépare ce sel en versant dans une dissolution alcoolique d'acide choléique de la soude caustique, également dissoute dans l'alcool ; il se hâte de faire passer à travers la liqueur un courant d'acide carbonique, pour saturer un léger excès d'alcool qui pourrait décomposer l'acide choléique. Au bout de vingt-quatre heures, le carbonate de soude se sépare sous forme de petits cristaux, et il ne reste qu'une dissolution de choléate de soude, qu'on filtre et qu'on évapore. Pour s'assurer de la pureté de ce sel, on en traite une portion par l'alcool absolu, qui doit le dissoudre aisément et sans résidu.

Le choléate de soude pur se présente sous la forme d'une masse jaune, spongieuse et friable, qui attire vivement l'humidité de l'air. Quand on le chauffe, soit en vases clos, soit sur la lame de platine, il se comporte absolument comme l'acide choléique.

Il a une saveur analogue à celle de la bile, et se dissout en toutes

proportions dans l'eau et dans l'alcool. L'acide acétique le décompose avec facilité.

Le choléate de potasse se prépare de la même manière et jouit des mêmes propriétés que le choléate de soude.

Choléates de plomb. Il existe un choléate de plomb neutre et un choléate de plomb basique. Le premier se forme en décomposant le choléate de soude par le nitrate de plomb. La liqueur reste neutre après la précipitation. Le second se forme également par double décomposition avec le choléate de soude et le sous-acétate de plomb.

Taurine.

Demarçay indique le procédé suivant pour la préparation de ce corps. On fait bouillir la bile avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la liqueur, d'abord trouble, redevienne transparente. Après le refroidissement, on la décante de dessus l'acide choloïdique, qui s'est déposé, et on l'évapore jusqu'à ce que la majeure partie du sel marin ait cristallisé. On ajoute ensuite à l'eau mère cinq à six fois son volume d'alcool, et on abandonne la liqueur à elle-même pendant quelque temps. La taurine cristallise, et, pour l'avoir pure, il suffit de la laver avec un peu d'alcool, et de la faire redissoudre dans l'eau bouillante.

Les cristaux qu'elle forme sont des prismes à six pans inégaux, terminés par des pyramides à quatre ou à six faces. Ces cristaux, assez volumineux, sont transparents et incolores; ils croquent sous la dent, et ont une saveur fraîche toute particulière. Chauffés sur la lame de platine, ils se fondent en un liquide épais, brunissent et se boursoufflent. Il se dégage en même temps une odeur douceâtre et empyreumatique, analogue à celle que répand l'indigo qui brûle, et il reste un charbon facile à incinérer. A la distillation sèche, ils fournissent de l'huile empyreumatique et un liquide aqueux ammoniacal.

La taurine ne se dissout que dans 15,5 fois son poids d'eau à 12 degrés cent. Elle est plus soluble dans l'eau bouillante, l'alcool à 36° n'en prend que $\frac{1}{573}$ à 12 degrés cent., mais il en dissout un peu davantage à la chaleur de l'ébullition.

La taurine se dissout sans altération dans l'acide nitrique fumant, et reste, après l'évaporation de l'acide, sans avoir changé d'état. L'acide sulfurique froid la dissout également, et la liqueur chauffée, quoique se fonçant en couleur, reste claire et ne dégage pas la moindre trace d'acide sulfureux. Sa dissolution aqueuse n'éprouve aucun changement avec l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'ammoniaque, la potasse, l'eau de chaux, l'alun, la chlorure d'étain, le perchlorure de fer, le sulfate de cuivre, le perchlorure et le protonitrate de mercure.

La formule atomique de la taurine, déduite de la quantité d'azote qu'elle contient, est : $C^4H^{14}N^2O^{10}$; on voit qu'elle est isomérique à l'oxalate acide d'ammoniaque. (C^4O^6, $H^6N^2+H^8O^4$).

Acide choloïdique.

On prépare l'acide choloïdique en faisant bouillir pendant quelques heures de la bile étendue d'eau avec un excès d'acide chlorhydrique. Après le refroidissement, on décante la liqueur et on fait fondre l'acide à plusieurs reprises dans de petites quantités d'eau bouillante. De cette manière, on enlève la plus grande partie de l'acide chlorhydrique; cependant, pour y réussir complétement, il faut pulvériser la masse refroidie, pour la laver avec l'eau froide, jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus par le nitrate d'argent. On la dissout ensuite dans l'alcool, et on secoue la liqueur avec de l'éther, qui s'empare de la cholestérine et de l'acide margarique. Il ne reste plus qu'à évaporer au bain-marie la liqueur séparée de l'éther.

L'acide choloïdique ainsi obtenu contient toujours des traces de sel marin. C'est un acide gras, friable, de couleur jaune et d'une saveur très-amère. Quoiqu'à l'état sec il n'entre en fusion qu'au-dessus de 100 degrès, on peut le fondre dans l'eau bouillante, qui ne le dissout presque pas. Il est soluble dans l'alcool, même faible, et presque insoluble dans l'éther. L'acide choloïdique joue le rôle d'un acide faible. Il neutralise les bases, et peut même décomposer les carbonates, mais de cette manière il ne se forme jamais que des sels acides.

Quand on compare ces propriétés de l'acide choloïdique à celles qu'assigne BRACONNOT à la résine aride par lui retirée du picromel (voy. p. 25), on ne peut s'empêcher de penser que ce chimiste a eu entre les mains de l'acide choloïdique presque pur.

DEMARÇAY ne réussit pas à déterminer la capacité de saturation de cet acide, vu la difficulté qu'il éprouvait de se procurer des choloïdates neutres. Il fallait donc déduire sa formule de celles de l'acide choléique et de la taurine de la manière suivante :

Si l'on retranche de	$C^{41} H^{66} N^2 O^{12}$
	$C^4 H^{14} N^2 O^{10}$
Il reste	$C^{37} H^{52} O^2$
Ajoutant 4 at. d'eau	$H^8 O^4$
Il vient pour la formule de l'acide choloïdique	$C^{37} H^{60} O^6$.

Acide cholique.

Pour préparer cet acide, on fait bouillir la bile pendant plusieurs jours avec le tiers de son poids de potasse, en ajoutant juste la quantité d'eau nécessaire pour tenir le tout en dissolution. Il se forme dans la liqueur des grumeaux bruns, qu'on jette sur un filtre pour les laver, et qu'on dissout ensuite dans l'eau bouillante. L'acide acétique versé dans la dissolution en précipite des flocons blancs, si

l'action de la potasse a été suffisamment prolongée; dans le cas contraire ils sont bruns et poissants, et il faut les faire bouillir de nouveau avec l'alcali.

On lave le précipité blanc, formé par l'acide acétique, et on le dissout dans l'alcool. La liqueur étant abandonnée à l'évaporation spontanée, il s'y dépose des cristaux qu'on recueille peu à peu. Il arrive un moment où elle se partage en deux couches. La couche inférieure, visqueuse et colorée, est un mélange d'acide choléique et d'acide cholique, on la traite de nouveau par la potasse; la couche supérieure, au contraire, est une dissolution concentrée des deux acides. Les cristaux qu'on a obtenus sont lavés et dissous dans l'alcool, par l'évaporation rapide de la dissolution, l'acide cholique se dépose en aiguilles fines entrelacées; par l'évaporation spontanée, il cristallise en tétraèdres réguliers.

Ainsi préparé, cet acide a une saveur très-douce et un peu âcre. Chauffé à l'air, il se fond en un liquide oléagineux, se boursoufle et brûle avec une flamme fuligineuse. Peu soluble dans l'eau il se dissout avec la plus grande facilité dans l'alcool et dans l'éther. Les acides nitrique et sulfurique le dissolvent également, mais il paraît qu'ils le décomposent, surtout à l'aide de la chaleur. L'acide cholique n'a pas encore été analysé; il paraît jouer le rôle d'un acide gras faible. Ses dissolutions rougissent fortement la teinture du tournesol, et décomposent les carbonates avec effervescence. Les sels qu'il forme avec les alcalis sont neutres et présentent un aspect cristallin, qui les distingue des choléates et des choloïdates correspondants.

Cholestérine.

Comme nous avons déjà indiqué (voyez p. 13), le procédé qui sert à la préparation de ce corps, il ne nous reste plus qu'à en décrire les propriétés.

La cholestérine pure est cristallisée en lames blanches et micacées.

Elle est inodore, insipide et spécifiquement plus légère que l'eau. A 137 degrés elle entre en fusion et se prend par le refroidissement en une masse lamellaire et friable. Chauffée en vases clos, elle se sublime en grande partie sans subir de décomposition. L'alcool froid la dissout difficilement. Suivant Chevreul, 9 parties d'alcool bouillant à 0,84 et 5 parties à 0,816 prennent une partie de cholestérine. Quoique insoluble dans l'eau, elle contient de 5,1 à 5,2 de ce corps, toutes les fois qu'elle a cristallisé au sein de l'alcool. Quand on la chauffe, elle abandonne cette eau, sans que ses cristaux perdent leur brillant. L'acide sulfurique, qui ne la dissout pas, la décompose déjà à froid. Mais sa propriété la plus remarquable est la transformation que lui fait subir l'acide nitrique en *acide cholestérique* et en tannin artificiel. Elle partage avec la graisse cérébrale la propriété de n'être ni dissoute, ni saponifiée par la potasse. Sa composition est représentée par la formule : $C^{76} H^{63} O^{1}$.

Matière colorante.

La matière colorante de la bile, ou la matière jaune de Thénard, offre des réactions si remarquables qu'elle est facile à distinguer de toutes les matières connues. A peu près insoluble dans l'eau et dans l'alcool, elle se dissout facilement dans la potasse. Quand on verse de l'acide nitrique dans cette dissolution, on observe un jeu de couleurs très-caractéristique. Dans l'espace de quelques secondes la liqueur devient successivement verte, bleue, violette et enfin rouge; la nuance rouge se détruit au bout de quelques heures, et finit par être remplacée par une teinte jaune. Ces changements de couleur dépendent probablement de l'oxydation que l'acide nitrique fait subir à la matière colorante.

La matière colorante de la bile n'a pas encore été analysée; on sait seulement qu'elle contient de l'azote; en raison de cette propriété, Gmélin la range à côté de l'indigo.

Après avoir ainsi étudié les différents matériaux qui entrent dans la composition de la bile, nous pouvons maintenant avec plus de facilité nous rendre compte des propriétés chimiques de la bile elle-même. Soumise à l'évaporation, elle exhale une odeur fade particulière, et laisse $\frac{1}{9}$ à $\frac{1}{8}$ de son poids de résidu solide. A la distillation sèche, cet extrait entre en fusion, se boursouffle et finit par se décomposer. Dans cette opération, il ne se forme que peu de carbonate d'ammoniaque, ce qui a fait regarder la bile, par plusieurs anciens auteurs, comme une matière peu animalisée.

La bile se corrompt, quand on l'abandonne à elle-même dans un vase couvert; néanmoins cette altération, qui dépend des matières animales, qu'on y rencontre, ne s'effectue qu'au bout d'un certain temps; et Boerhaave a eu tort d'envisager la bile comme un des liquides les plus putrescibles de l'économie animale.

Quand on expose au contact de l'air de la bile rendue un peu acide, on remarque que sa couleur devient d'un vert plus intense. Pour étudier ce phénomène, Gmélin versa de la bile de chien, mêlée d'acide chlorhydrique, dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, renversa le tube sur le mercure et y fit passer de l'oxygène. La bile absorba la moitié du volume de ce gaz, et se colora fortement en vert.

Nous avons traité, dans tous ses détails, la question de l'action des acides forts sur la bile; ici nous devons ajouter que l'acide acétique ne la précipite pas, et que l'acide nitrique y produit les mêmes phénomènes de coloration qu'avec la matière colorante pure.

La bile, comme le savon, peut dissoudre les graisses; on tire parti de cette propriété dans l'économie domestique. Au reste, on a peu examiné l'action de la bile sur les matières animales, quoique cette étude eût peut-être fourni quelques données utiles à la physiologie.

CONCLUSION.

L'étude de l'histoire de la chimie nous montre à chaque pas des théories et des opinions, qui, longtemps discréditées, sont tirées de l'oubli par des études nouvelles et des recherches poussées plus loin. La manière dont les chimistes ont envisagé successivement la composition de la bile est une preuve nouvelle de cette assertion. Au premier abord on peut trouver étonnant, qu'à une époque où l'analyse chimique était à peine dans son enfance, on ait été plus près de la vérité que du temps des Thénard, des Berzélius, des Gmélin. Cet étonnement cesse, quand on considère que les anciens chimistes, frappés tout d'abord par la propriété qu'a la bile de mousser comme le savon, avaient fondé leur opinion plutôt sur des caractères physiques, que sur des preuves chimiques bien établies. Leurs successeurs avaient donc raison de ne pas se contenter de la ressemblance éloignée entre le corps huileux ou résineux que les acides séparent de la bile, et l'huile qui sert à former le savon ; ils devaient soumettre ce corps et la bile en général à un examen plus attentif et plus sévère, et c'est là ce que Gmélin surtout a fait avec une patience et une sagacité dignes des plus grands éloges.

Il est tombé dans des erreurs, nous le savons, et il était réservé à un jeune chimiste de nos jours d'éviter un écueil contre lequel tant d'efforts avaient échoué. Il n'en est pas moins vrai que le travail de Gmélin subsistera dans la science comme un monument, et la faute qu'il a commise, loin d'être stérile, montrera aux chimistes combien de soins, combien de circonspection réclament de leur part des analyses aussi délicates que le sont celles des humeurs de l'économie animale. Hatons-nous d'ajouter que tel n'est pas le seul fruit de nombreux travaux que nous venons de parcourir; ils ont fourni à la science quelques données plus positives.

Pour le chimiste la bile n'est qu'une matière première, un mélange qui, à l'instar d'un minérai, ne l'intéresse qu'autant qu'il peut en isoler les parties constituantes. Considérées sous ce point de vue, les analyses auxquelles on a soumis la bile, ont agrandi le domaine de la chimie organique; elles ont signalé l'existence de plusieurs principes immédiats plus ou moins intéressants.

Toutefois, isoler les corps ne suffit pas : la chimie doit étudier leur nature intime; elle doit établir entre eux des rapports de composition et de dérivation. Il est donc juste de reconnaître que Demarçay a rendu service à la science en signalant les transformations nettes que subit l'acide choléique sous la double influence des acides et des bases.

FIN.

APRIL2013



RIGHT

姓名：Name

职务：Post

单位：Unit

No: Date:

彩照